

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：32690

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21710127

研究課題名（和文）単ノズル静電微粒化法による多機能性マイクロカプセルの創製と人工光合成への応用

研究課題名（英文）Preparation of multifunctional microcapsule using single nozzle-electrostatic atomization method and its application for artificial photosynthesis

研究代表者

井田 旬一 (IDA JUNICHI)

創価大学・工学部環境共生工学科・准教授

研究者番号：20409783

研究成果の概要（和文）：

本研究では、これまでに開発した均一な粒径を持つマイクロカプセルを簡便に調製する手法である「単ノズル-静電微粒化法」を用い、種々の機能性微粒子をカプセル壁膜に複合化した多機能性マイクロカプセルの調製と、その手法を用いた人工光合成マイクロカプセルの調製を試みた。その結果、本手法を用いた多機能性マイクロカプセルの簡便な調製法を確立する事ができ、また、その人工光合成マイクロカプセル調製への応用可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：

In this study, preparation of multifunctional microcapsule using the single nozzle-electrostatic atomization method and its application for artificial photosynthesis were tried. As a result, a simple new preparation method of multifunctional microcapsule was established and its applicability for the preparation of microcapsule for photosynthesis was demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	300,000	90,000	390,000
2010年度	100,000	30,000	130,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	1,000,000	300,000	1,300,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：多機能性マイクロカプセル、チタニア、磁性粒子、人工光合成

1. 研究開始当初の背景

マイクロカプセルについてはこれまでに多くの研究がなされており、その製法は化学的方法、物理化学的方法、機械的・物理的方法に大別される。しかしながらこれらの手法は、カプセルの大量生産には適しているものの、粒径の揃った均一なカプセルを得るのが困難なこと、また調製法がやや煩雑であるなどの

欠点があった。またカプセルの応用として、多機能性カプセルを作製する場合でも、カプセル内部に他の機能性物質を内包させたり、カプセル表面を修飾する研究、またカプセル壁を刺激応答性にする、などの研究はなされているが、カプセル壁に他の様々な機能性を持つ微粒子を複合化させて高機能化させる研究は少ない。そのため様々な機能性粒子を壁

膜に複合化した多機能性マイクロカプセルを、簡便に、しかも均一な粒径で作製する方法が求められていた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、これまでに開発した、均一な粒径を持つマイクロカプセルを簡便に調製する手法である「単ノズル-静電微粒化法」と呼ばれるプロセスを応用し、カプセル壁膜を形成する高分子溶液に種々の機能性微粒子をあらかじめ混合しておくことで、これらの機能性粒子をカプセル壁膜に複合化した多機能性マイクロカプセルの調製を目的とした。また、この手法で得られた多機能性マイクロカプセルの応用の一例として、チタニア微粒子(TiO_2)と磁性粒子(Fe_3O_4)をカプセル壁膜に複合化し、カプセル内部に酵素を包括することで、人工光合成マイクロリアクターの創製を試みた(図2)。ここで、チタニアは、電子伝達体を介して光エネルギーを酵素に伝え、カプセル内部ではそのエネルギ

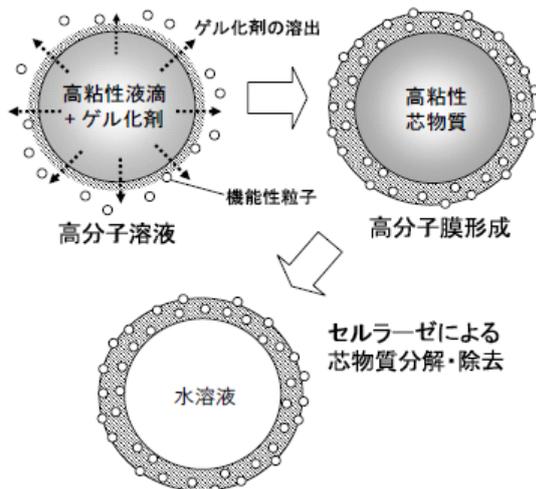


図1 単ノズルカプセル調製法の概念図

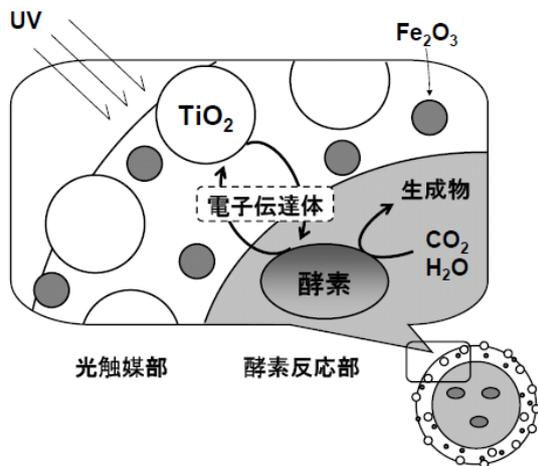


図2 人工光合成リアクターの概念図

ーを用いて、酵素が CO_2 を他の有用生成物に変換する反応を行なう。磁性粒子である酸化鉄の役目は二つあり、一つ目はカプセル粒子のハンドリング性向上のため(電場をかけることで自在に動かせる)、そして二つ目は酸化鉄が黒色であることを利用した、遮光効果である。これは酵素が直接光を受けると失活しやすい性質が持つためであり、壁膜の光透過性を酸化鉄で低下させることで、カプセル表面の光触媒部と酵素反応部を、明部と暗部に分ける効果を期待した。

3. 研究の方法

(1) 第一ステップとして、静電微粒化は行なわず、まず自然滴下のみの条件で、チタニア微粒子(TiO_2)と磁性粒子(Fe_3O_4)を複合化したカプセルの調製実験を行った。カプセル壁材としてこれまで当研究室で用いてきたアルギン酸ナトリウムを用い、高粘性液体としてカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液を、またカプセル壁の硬化剤として塩化カルシウムを用いて実験を行った。

(2) 次にこのようにして得られた機能性カプセルの光触媒能の評価を、紫外光(UV)照射下においてモデル有機化合物であるメチルオレンジの分解及び、電子伝達物質であるメチルビオローゲンの還元をする事で行った(図3)。

(3) 図4に示す単ノズル-静電微粒化装置を用いて数百マイクロメートルオーダーのマイクロカプセルを調製し、このカプセル内に酵素を固定化可能かを検討するためにまず、測定が容易なインペルターゼ、セルラーゼを用いて実験を行った。次に光触媒である TiO_2 と生体触媒であるジアホラーゼ、ギ酸脱脱水素酵素を電子伝達体であるメチルビオローゲン及び NADH で結ぶことで人工光合成反応を行う事が可能かどうかを確認した。この時、酵素による反応をセラミック膜の内側で、そして TiO_2 による光触媒反応をセラミック膜の外側で行う事で、酵素の光失活を防ぎながら実験をおこなった。

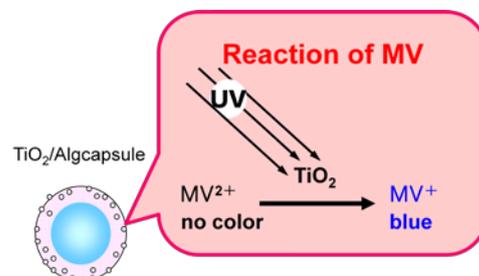


図3 TiO_2 複合マイクロカプセルによるメチルビオローゲンの還元概念図

4. 研究成果

(1) 静電微粒化は行なわず、まず自然滴下のみの条件で、チタニア微粒子(TiO_2)と磁性粒子(Fe_3O_4)を複合化したカプセルの調製実験を行った結果、 TiO_2 と Fe_3O_4 をそれぞれ、またはその両方を壁膜に均一に複合化したカプセルを調製することができた(図4)。また、壁膜材料であるアルギン酸ナトリウム水溶液に混入させる各機能性粒子の濃度を変えることで、カプセルに導入する機能性粒子の濃度を0-5wt%の範囲で制御可能な事が分かった。また、滴下流量や滴下後の反応時間を変えることで、カプセル粒径及び、膜厚を制御可能な事が分かった。更に同様の実験を静電微粒化モードで行った結果、カプセル粒径を自然滴下の時のミリメートルオーダーからマイクロメートルオーダーにまで減少

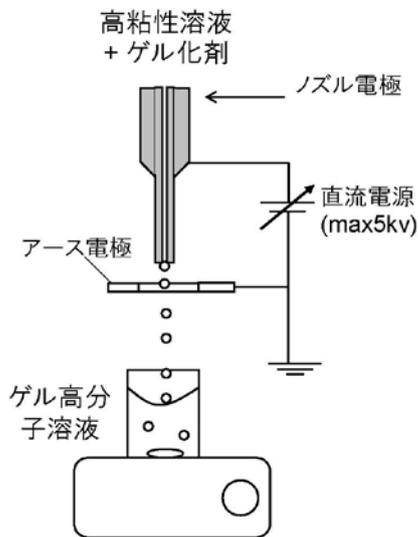


図4 単ノズル静電微粒化装置

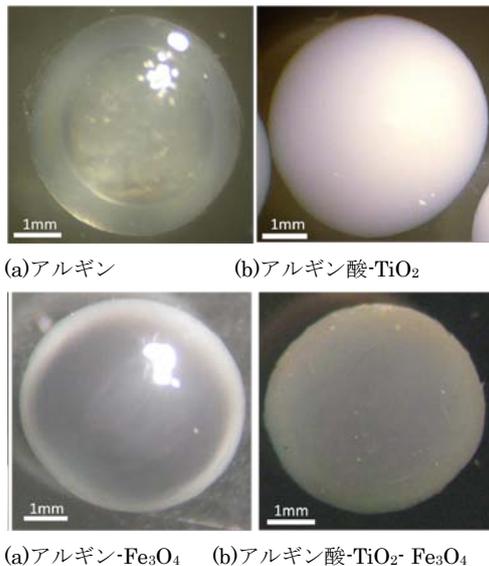


図5 TiO_2 、 Fe_3O_4 複合マイクロカプセル

させることが出来た。

(2) チタニアの光触媒能をメチルオレンジ分解実験により評価した所、 TiO_2 導入カプセルによってメチルオレンジの分解が可能で有ることが分かった。また人工光合成において使用する予定の電子伝達体である、メチルビオローゲン(MV^{2+})の還元実験を行った結果、 TiO_2 導入カプセルは、UV照射下でメチルビオローゲンの還元が可能なる事が示された(図6)。

また、 Fe_3O_4 を導入したカプセルにおいても、数%程度の導入量で十分なハンドリング性の向上が可能なる事が分かった。更に、 TiO_2 と Fe_3O_4 の両方を含有するカプセルの調製において、それぞれの導入量が2wt%以下の条件では、カプセル粒径に影響を与えない事が示された。

(3) 単ノズル-静電微粒化法で作製した微小カプセル内に酵素を固定化可能かを検討するためにまず、測定が容易なインペルターゼ、セルラーゼを用いて実験を行った。その結果、これらの酵素を包括した固定化酵素カプセルの調製は可能であること、またカプセル粒径を小さくすれば、固定化酵素カプセルの見かけの反応速度も上昇する事が分かった。

次に光触媒である TiO_2 と生体触媒であるジアホラーゼ、ギ酸脱水素酵素を電子伝達体であるメチルビオローゲン及び NADH で結ぶことで人工光合成反応を行う事が可能かどうかを確認した。その結果、セラミック膜で光触媒反応と酵素反応を分けることで、光による失活を防ぐことができ、この反応によりギ酸を生成可能で有ることが示された。ただこの時、犠牲剤としてエタノールが必要であった。現在、この系をマイクロカプセルに移し、最終的な人工光合成リアクターの創製に着手している。

以上の結果は、最後の応用の所を実験を実感残しているが、本研究の主たる目的である多機能性マイクロカプセルの調製法の確立は出来たことを示しており、学術的、また工業的な応用可能性も含め、意義は大きい。

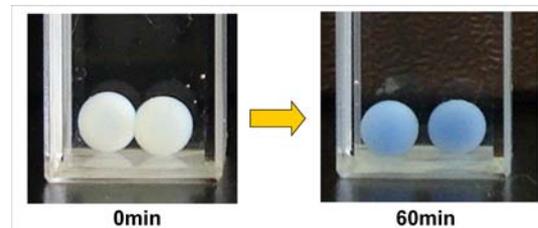


図6 TiO_2 複合マイクロカプセルによるメチルビオローゲンの還元

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Fumiko Matsushima, Junichi Ida, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, Preparation of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoparticles Embedded Microgels and Its Application for Photocatalytic Reactions, 42nd IUPAC Congress Chemistry Solutions, 2009 年 8 月 3 日, Glasgow (UK).
- ② Fumiko Matsushima, Junichi Ida, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, Preparation of thermo-responsive functional composites by embedding $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, AIChE Annual Meeting, 2010 年 11 月 10 日, Salt Lake City, USA..
- ③ Junichi Ida, Fumiko Matsushima, Masanori Ochi, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, Preparation of thermo-responsive functional composites by embedding $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, Particles 2011 Stimuli Responsive Particles and Particle Assemblies, 2011 年 7 月 10 日, Berlin, (Germany).
- ④ Junichi Ida, Fumiko Matsushima, Masanori Ochi, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, Preparation of thermo-responsive functional composites by embedding $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, AIChE Annual Meeting, 2011 年 10 月 17 日, Mineapolis (USA).
- ⑤ 井田 旬一, 松島 扶美子, 越智 正宣, 松山 達, 山本 英夫, 感温性機能ビーズの調製とその特性評価, 第49回粉体に関する討論会, 2011 年 11 月 16 日, 岩手.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井田 ジュンイチ (IDA JUNICHI)

創価大学・工学部環境共生工学科・准教授

研究者番号：20409783